

Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2006
10/556718

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000054519	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/IPEA/416
International application No. PCT/EP2004/004814	International filing date (day/month/year) 06.05.2004	Priority date (day/month/year) 13.05.2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C14C3/22, C08F283/06		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:

a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 2 sheets, as follows:

☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).

☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.

b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. I	Basis of the report
<input type="checkbox"/>	Box No. II	Priority
<input type="checkbox"/>	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
<input type="checkbox"/>	Box No. IV	Lack of unity of invention
<input checked="" type="checkbox"/>	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
<input type="checkbox"/>	Box No. VI	Certain documents cited
<input type="checkbox"/>	Box No. VII	Certain defects in the international application
<input type="checkbox"/>	Box No. VIII	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2004/004814

Box No. I	Basis of the report
1.	<p>With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is based on translations from the original language into the following language _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of:</p> <p><input type="checkbox"/> international search (Rule 12.3 and 23.1(b))</p> <p><input type="checkbox"/> publication of the international application (Rule 12.4)</p> <p><input type="checkbox"/> international preliminary examination (Rule 55.2 and/or 55.3)</p> <p>2. With regard to the elements of the international application, this report is based on <i>(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):</i></p> <p><input type="checkbox"/> the international application as originally filed/furnished</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the description:</p> <p>pages <u>1-22</u> _____ as originally filed/furnished</p> <p>pages* _____ received by this Authority on _____</p> <p>pages* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the claims:</p> <p>nos. _____ as originally filed/furnished</p> <p>nos.* _____ as amended (together with any statement) under Article 19</p> <p>nos.* <u>1-10</u> _____ received by this Authority on <u>13.04.2005 with the letter of 12.04.2005</u></p> <p>nos.* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings:</p> <p>sheets _____ as originally filed/furnished</p> <p>sheets* _____ received by this Authority on _____</p> <p>sheets* _____ received by this Authority on _____</p> <p><input type="checkbox"/> a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> The amendments have resulted in the cancellation of:</p> <p><input type="checkbox"/> the description, pages _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims, nos. _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings, sheets/figs _____</p> <p><input type="checkbox"/> the sequence listing (specify): _____</p> <p><input type="checkbox"/> any table(s) related to sequence listing (specify): _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).</p> <p><input type="checkbox"/> the description, pages _____</p> <p><input type="checkbox"/> the claims, nos. _____</p> <p><input type="checkbox"/> the drawings, sheets/figs _____</p> <p><input type="checkbox"/> the sequence listing (specify): _____</p> <p><input type="checkbox"/> any table(s) related to sequence listing (specify): _____</p>

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2004/004814

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims <u>1-9</u>	YES
	Claims _____	NO
Inventive step (IS)	Claims <u>1-9</u>	YES
	Claims _____	NO
Industrial applicability (IA)	Claims <u>1-9</u>	YES
	Claims _____	NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

Reference is made to the following documents:

D1: WO 02/18526 A

D2: DE 26 23 692 A

D3: WO 93/17130 A (cited in the application)

1. Novelty (PCT Article 33(2)) / Inventive Step (PCT Article 33(3))

The subject matter of the current claims **1-9** is novel in comparison with the prior art as cited in the international search report.

None of the documents cited in the international search report discloses the use of graft copolymers containing at least one monoethylenically unsaturated monomer with at least one nitrogenous heterocycle as auxiliary agents in leather production, a method for producing leather using the stated copolymers or leather thus produced.

The subject matter of the current claims **1-9** also

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2004/004814

Box No. V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement

involves an inventive step, since document D3, which can be regarded as the closest prior art, does not, either alone or in combination with any other document cited in the international search report, contain anything to indicate the claimed method, for the following reasons:

D3 discloses copolymers based on maleic acid anhydride, which are used to grease and fill leather.

The subject matter of claim 1 differs from D1 by virtue of the different copolymer. The technical problem of interest can be considered that of developing an alternative leather filling method. This problem was solved by the use of the stated copolymers, the use of a graft copolymer (see example 1.1 in which P1 is N-vinylpyrrolidone and vinylimidazole-grafted polyethylene glycol and table 1, test 2.1.3) as retanning material leading to leather shoe uppers with good levels of filling, softness, levelness and grain crack resistance.

The prior art does not suggest using the stated graft copolymers in leather production. In D1 and D2 the stated graft polymers are used as greying inhibitors or in colouring agents and therefore the invention is not obvious to a person skilled in the art (PCT Article 33(3)).

Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2006
10/556718

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. November 2004 (25.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/101827 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 3/22,
C08F 283/06

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004814

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Mai 2004 (06.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 21 628.6 13. Mai 2003 (13.05.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEIDER, Tanja
[DE/DE]; Nibelungenstrasse 40, 64625 Bensheim (DE).
HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse
21, 67063 Ludwigshafen (DE). BAUM, Pia [DE/DE];
Marc-Aurel-Weg 10, 69469 Weinheim (DE). KLÜ-
GLEIN, Matthias [DE/DE]; Ellerstadter Strasse 81,
67071 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/101827 A1

(54) Title: USE OF COPOLYMERS AS AUXILIARY AGENTS FOR PRODUCING LEATHER

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON COPOLYMERISATEN ALS HILFSMITTEL FÜR DIE LEDERHERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the use of graft copolymers into which at least one monoethylenically unsaturated monomer is polymerised, said monomer containing at least one nitrogen-containing heterocycle, as auxiliary agents for leather production.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert enthalten, enthaltend mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, als Hilfsmittel für die Lederherstellung.

Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Lederherstellung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert enthalten, enthaltend mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, als Hilfsmittel für die Lederherstellung.
- 10 Zur Herstellung von Leder können bei der Vor-, Haupt- und Nachgerbung Polymere eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Polymeren in der Vorgerbung kann dabei in vielen Fällen auf Cr-Verbindungen ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden. Die Wahl der Polymeren kann die Eigenschaften des Lederendprodukts beeinflussen. Für die Wahl der Polymeren werden in der Literatur unterschiedliche Vorschläge gemacht.
- 15

Aus WO 93/17130 ist bekannt, dass sich bestimmte Maleinimidcopolymere beispielsweise in der Nachgerbung einsetzen lassen.

- 20 Zur Herstellung von Leder sind die im Stand der Technik genannten Polymere jedoch in vielen Fällen nicht optimal. Beispielsweise lassen sich die nach den bisherigen Methoden hergestellten Leder in ihrer Fülle, ihrer Narbenbeschaffenheit und den Oberflächeneigenschaften verbessern. Weiterhin ist die Verteilung der in der Nachgerbung eingesetzten Fette im Lederquerschnitt noch nicht optimal. Schließlich lässt sich auch
- 25 die in der Nachgerbung erzielte Farbstärke in einigen Fällen noch verbessern.

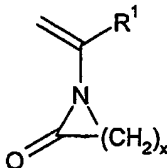
Demgemäß wurde die eingangs definierten Hilfsmittel für die Lederherstellung gefunden.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Lederherstellung verwendete Ppropfcopolymerisate, die im Folgenden auch als erfindungsgemäß verwendete Ppropfcopolymerisate bezeichnet werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer, ausgewählt aus B1 und B2, einpolymerisiert enthalten, das mindestens einen
- 35 stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Lederherstellung verwendete Ppropfcopolymerisate, die im Folgenden auch als erfindungsgemäß verwendete Ppropfcopolymerisate bezeichnet werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei verschiedene monoethylenisch
- 40 ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, die jeweils mindestens

einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Pfcopolymerisate mindestens ein Monomer B1 und mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate als Monomer B1 mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



- 10 einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen folgende Bedeutung haben:

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6

- 15 R^1 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Im Einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl- δ -valerolactam und N-Vinyl- ϵ -caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

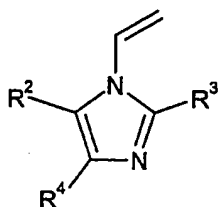
- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

- 30 Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

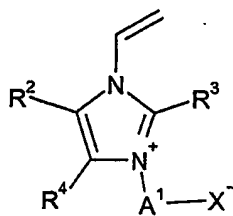
- Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.
- 35

3

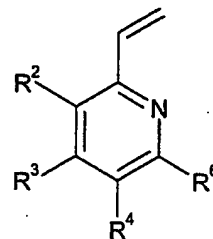
Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f



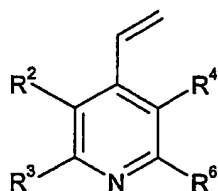
II a



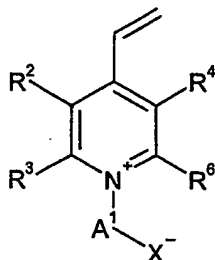
II b



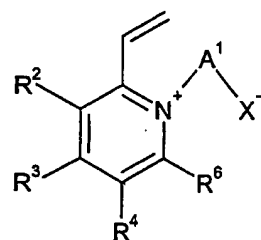
II c



II d



II e



II f

5

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2, R^3, R^4, R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff;
- A^1 C_1 - C_{20} -Alkylen, beispielsweise $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkylen; insbesondere $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-$.
- X^- $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-COO^-$, $-OPO(OH)O^-$, $-OPO(OR^5)O^-$ oder $-PO(OH)O^-$;
- R^5 C_1 - C_{24} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

20

Beispiele für insbesondere bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung $A^1 - X^-$ für $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_3^-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$ steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

5

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

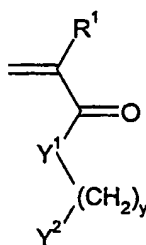
- Die Quaternisierung kann insbesondere mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, die in der Regel 1 bis 24 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfaten, die im allgemeinen Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid und Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B.: Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloressigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazomethan; Oxoniumverbindungen wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylendiole wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methochlorid.

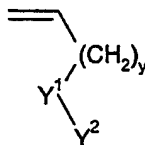
- Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.
- Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 einpolymerisiert enthalten, beispielsweise carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere wie beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Amide und Anhydride. Beispielshaft seien genannt:
- Säuren und ihre Salze wie beispielsweise (Meth)-acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und die jeweiligen Alkali- oder Ammoniumsalze; Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid;

Ester wie beispielsweise (Meth)-acrylsäuremethylester, (Meth)-acrylsäureethylester, (Meth)-acrylsäure-n-butylester, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Di-n-butylfumarat,

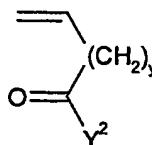
- 5 Weitere Beispiele für B3 sind Vinylacetat und Vinylpropionat sowie ethylenisch ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel III a bis III d,



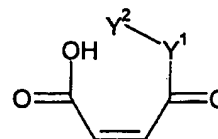
III a



III b



III c



III d

wobei die Formeln wie folgt definiert sind:

10

R^1 ist wie oben definiert,

Y^1 ist gewählt aus Sauerstoff oder NH,

15 y ist eine ganze Zahl, gewählt aus 1 oder 0,

Y^2 $[A^2-O]_s-[A^3-O]_u-[A^4-O]_v-R^8$

20 A^2 bis A^4 gleich oder verschieden und unabhängig voneinander $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$;

R^8 Wasserstoff, Amino- C_1 - C_6 -alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise CH_2-NH_2 , $-(CH_2)_2-NH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$, $-CH_2-NHCH_3$, $-CH_2-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-N(C_2H_5)_2$;

25 C_1 - C_{24} -Alkyl; R^9-CO- , $R^9-NH-CO-$;

R^9 C_1 - C_{24} -Alkyl;

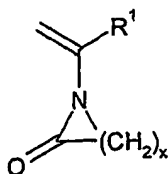
30 R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^9-CO- ;

s ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 500;

- u gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 1 bis 5000;
- v gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000;
- w gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000.
- 10 C₁-C₂₄-Alkylreste in Formel III a bis III d können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.
- 25 In einer Ausführungsform verwendet man solche Pffropfcopolymerisate, welche aufgebaut sind aus einer polymeren Pffropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, gewählt aus B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, das mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält, und optional weiteren Comonomeren B3.
- 30 In einer Ausführungsform verwendet man solche Pffropfcopolymerisate, welche aufgebaut sind aus einer polymeren Pffropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

Die in der im Folgenden beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Pfropfcopolymerisate, die kammartig aufgebaut sein können, können durch ihr Verhältnis von Seitenketten B zu polymerer Pfropfgrundlage A charakterisiert werden. Der Anteil der Seitenketten B an den Pfropfcopolymerisaten ist vorteilhaft größer als 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Pfropfcopolymerisat. Bevorzugt beträgt der Anteil 55 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%.

Die Seitenketten B der Pfropfcopolymerisate enthalten als Monomer B1 vorzugsweise mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen wie oben definiert sind.

Im einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl- δ -valerolactam und N-Vinyl- ϵ -caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Seitenketten B vorzugsweise mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

Bevorzugte Heterocyden sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f.

5

Beispiele für ganz besonders bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung $A^1 - X^-$ für $-\text{CH}_2\text{COO}^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

10

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

Die Quaternisierung kann insbesondere wie oben beschrieben vorgenommen werden.

15

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methochlorid.

Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

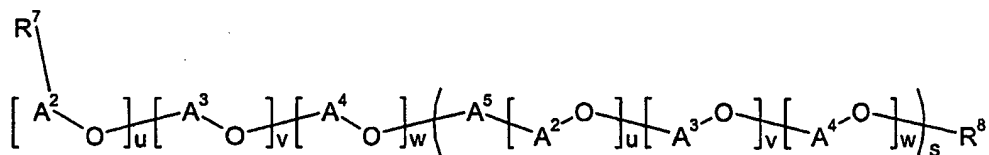
Die erfindungsgemäß verwendeten Pfpfocopolymerisate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 in den Seitenketten einpolymerisiert enthalten, z.B. carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Anhydride und die wie oben stehend definiert sind.

Die polymere Pfpfgrundlage A der erfindungsgemäß verwendeten Pfpfocopolymerisate ist bevorzugt ein Polyether. Der Begriff "polymer" soll dabei auch oligomere Verbindungen mit umfassen.

Besonders bevorzugte polymere Pfpfgrundlagen A haben ein mittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 300 g.

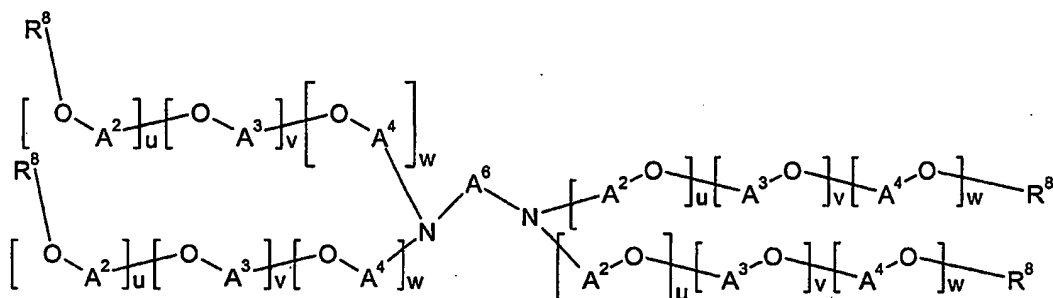
35

Besonders bevorzugte polymere Pfropfgrundlagen A weisen die allgemeine Formel IV a



IV a

5 auf oder IV b



IV b

auf, in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 R^7 Hydroxy, Amino, C_1 - C_{24} -Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy, iso-Hexoxy, R^9 -COO-, R^9 -NH-COO-, Polyalkoholrest wie beispielsweise Glycerinyl;
- 15 A^2 bis A^4 gleich oder verschieden und jeweils $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2$;
- 20 R^8 Wasserstoff, Amino- C_1 - C_6 -alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise $-CH_2-NH_2$, $-(CH_2)_2-NH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$, $-CH_2-NHCH_3$, $-CH_2-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-N(C_2H_5)_2$;
 C_1 - C_{24} -Alkyl;
 R^9 -CO-, R^9 -NH-CO-;

- A^5 $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{B}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$;
- A^6 C_1-C_{20} -Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome als Etherfunktionen unterbrochen sein kann;
- 5 B $-(\text{CH}_2)_t-$, Arylen, beispielsweise para-Phenylen, meta-Phenylen, ortho-Phenylen, 1,8-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, substituiert oder unsubstituiert;
- n 1 oder, wenn R^7 einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;
- 10 t ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 12;

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

- 15 Bei polymeren Pfropfgrundlagen A der Formel IV a handelt es sich vorzugsweise um Polyether aus der Gruppe der Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden, Polytetrahydrofuran sowie Polyglycerin. Je nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten:

- 20 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{O}-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^8-\text{CH}_2-\text{O}-$

Geeignet sind sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate als Pfropfgrundlage, wobei es sich bei den Copolymerisaten um statistische Copolymerisate oder um Block-

- 25 copolymerisate handeln kann.

- Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Alkylenoxiden oder Glycerin hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können frei vorliegen oder auch mit C_1-C_{24} -Alkoholen verethert, mit C_1-C_{24} -Carbonsäuren verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt sein. Für diesen Zweck
- 30 geeignete Alkohole sind z.B.: primäre aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, primäre aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol und Naphthol, sekundäre aliphatische Alkohole, wie Isopropanol, tertiäre aliphatische Alkohole, wie tert.-Butanol und mehrwertige Alkohole, z.B. Dirole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Pro-
- 35 pandiol und Butandiol, und Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan. Die Hydroxylgruppen können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrierung in Aminopropylenendgruppen
- 40 umgewandelt sein. Die Umwandlung der Hydroxyl-Endgruppen kann dabei nicht nur

nachträglich durch Umsetzung mit Alkoholen oder mit Alkalimetallaugen, Aminen und Hydroxylaminen erfolgen, sondern diese Verbindungen können wie Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluorid, auch zu Beginn der Polymerisation als Starter verwendet werden. Schließlich können die Hydroxyl-Endgruppen auch durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, verethert werden.

Die C₁-C₂₄-Alkylreste in Formel IV a und IV b können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

Das mittlere Molekulargewicht M_n der Polyether der allgemeinen Formel IV a beträgt mindestens 300 g/mol und ist in der Regel ≤ 100.000 g/mol. Es beträgt bevorzugt 500 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt bis 10.000/mol g und ganz besonders bevorzugt bis 2000 g/mol. Die Polydispersität der Polyether der allgemeinen Formel IV a ist in den meisten Fällen gering, beispielsweise im Bereich von 1,1 bis 1,8.

Man kann Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Isobutylenoxid, die linear oder verzweigt sein können, als polymere Pfropfgrundlage A verwenden. Der Begriff Homopolymerisate umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch solche Polymerisate, die außer der polymerisierten Alkylenoxideinheit noch die reaktiven Moleküle enthalten, die zur Initiierung der Polymerisation der cyclischen Ether bzw. zur Endgruppenverschlüsselung des Polymerisats verwendet wurden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekulare Polyalkohole (Reste R⁷ in Formel IV a und IV b), z.B. Pentaerythrit, Glycerin und Zucker bzw. Zuckeralkohole, wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit, Disaccharide, Ethylenoxid und gewünschtenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxide oder auch Polyglycerin anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in dem Polyalkoholmolekül vor-

handenen Hydroxylgruppen in Form einer Etherbindung mit dem Polyetherrest gemäß Formel IVa bzw. IVb verknüpft sein können.

- 5 Vierarmige Polymerisate können erhalten werden, indem man die Alkylenoxide an Diamine, vorzugsweise Ethylendiamin, anlagert.

- 10 Weitere verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man Alkylenoxide mit höherwertigen Aminen, z.B. Triaminen, oder insbesondere Polyethylenimin umsetzt. Hierfür geeignete Polyethylenimine haben in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 300 bis 20000 g, bevorzugt 500 bis 10000 g und besonders bevorzugt 500 bis 5000 g. Das Gewichtsverhältnis von Alkylenoxid zu Polyethylenimin beträgt üblicherweise im Bereich von 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 0,5:1.

- 15 Es ist auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1 - C_{12} -, bevorzugt C_1 - C_6 -Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure, mit mittleren Molekulargewichten M_n von 1500 bis 25000 g/mol als polymere Pfropfgrundlage A zu verwenden.

- 20 Es ist weiterhin möglich, anstatt IV a und IV b durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1 - C_{12} -, bevorzugt C_1 - C_6 -Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethyldiisocyanat oder Phenylendiisocyanat, als polymere Pfropfgrundlage A zu verwenden.

- 25 Diese Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Polyalkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Polyalkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymerisaten als auch aus Copolymerisaten unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

- 30 Besonders bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als polymere Pfropfgrundlage A verwendet, die einseitig oder beidseitig endgruppenverschlossen sein können.

- 35 Ein Effekt von Polypropylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Propylenoxidanteil liegt darin, dass die Pfropfung leicht erfolgt.

- 40 Ein Effekt von Polyethylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Ethylenoxidanteil besteht darin, dass bei erfolgter Pfropfung und gleicher Pfropfdichte wie bei Polypropylenoxid das Gewichtsverhältnis von Seitenkette zu polymerer Pfropfgrundlage größer ist.

Die K-Werte der Ppropfcopolymerisate betragen üblicherweise 10 bis 150, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 15 bis 60 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in Wasser bzw. 3 Gew.-% wässrigen Natriumchloridlösungen bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich bei 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen). Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Bei 100% theoretischem Ppropfgrad wird das Molekulargewicht der Produkte gegeben durch Molekulargewicht der Ppropfbasis und dem Anteil der Comonomere, die als Seitenketten abreagieren. Je mehr Moleküle man als Ppropfbasis einsetzt, desto mehr Endmoleküle hat man und umgekehrt. Die Seitenkettendichte ist durch die Startermenge und die Reaktionsbedingungen einstellbar.

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ppropfcopolymerisate werden die Monomere B1 und/oder B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere in B3 Gegenwart der polymeren Ppropfgrundlage A radikalisch polymerisiert.

Die Polymerisation kann beispielsweise im Sinne einer Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrten Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrten Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation geführt werden. Bevorzugt sind die Polymerisation in Substanz und vor allem die Lösungspolymerisation, die insbesondere in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man Monomer B1 oder B2 oder die Monomere B1 und B2 sowie gegebenenfalls B3 in der polymeren Ppropfgrundlage A löst, die Mischung auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und nach Zugabe eines Radikalstarters auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 Gew.-%, der Mischung aus polymerer Ppropfgrundlage A, Monomer B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 und Radikalstarter vorlegt und auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Man kann jedoch auch die polymere Ppropfgrundlage A in einem Reaktor vorlegen und auf Polymerisationstemperatur erhitzen und Monomer B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 (getrennt oder als Mischung) und den Radikalstarter entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügen und polymerisieren. Die oben beschriebene Ppropfcopolymerisation kann in einem oder mehreren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Pro-

- panol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und
- 5 Triethylenglykol, sowie cyclische Ether, wie Dioxan.

- Bevorzugt wird die Pffropfcopolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei sind A, B1 und/oder B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere B3 in Abhängigkeit von der verwendeten Wassermenge mehr oder weniger gut gelöst. Das
- 10 Wasser kann - teilweise oder ganz - auch im Laufe der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Wasser und den oben genannten organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

- Üblicherweise verwendet man 5 bis 250 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, bezogen auf das Pffropfcopolymerisat.
- 15

- Bei der Polymerisation in Wasser werden in der Regel 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% Lösungen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Pffropfcopolymerisate erhalten, die mit Hilfe verschiedener Trocknungsverfahren, z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Sprühtrocknung, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung, in Pulverform überführt werden können. Durch Eintragen in Wasser kann dann zum gewünschten Zeitpunkt leicht wieder eine wässrige Lösung bzw. Dispersion hergestellt werden.
- 20

- Als Radikalstarter eignen sich vor allem Peroxoverbindungen, Azoverbindungen, Redoxinitiatorsysteme und reduzierende Verbindungen. Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Radikalstartern verwenden.
- 25

- Beispiele für geeignete Radikalstarter sind im einzelnen: Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril); Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin und Kombinationen der vorgenannten Verbindungen mit Wasserstoffperoxid; Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, tert.-Butyl-
- 30
- 35

hydroperoxid/Natriumdisulfit und tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumhydroxymethansulfinat.

5 Bevorzugte Radikalstarter sind z.B. tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylper-neodecanoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat, denen Redoxmetallsalze, z.B. Eisensalze, in geringen Mengen zugesetzt werden können.

10 Üblicherweise werden, bezogen auf die Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, Radikalstarter eingesetzt.

15 Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan, aber auch andere Reglertypen wie z.B. Bisulfit und Hypophosphit. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3.

25 Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 75 bis 110°C.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, z.B. bei 0,5 oder 5 bar, ablaufen.

30 Erfindungsgemäß lassen sich die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate als Hilfsmittel in der Lederherstellung verwenden. Besonders bevorzugt verwendet man die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate in der Nachgerbung.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lederhilfsmittel, enthaltend die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate. Als erfindungsgemäße Lederhilfsmittel können wässrige Dispersionen eingesetzt werden, die mindestens eines der oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate enthalten, und zwar üblicherweise in einer Konzentration von 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%. Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Lederhilfsmittel können beispielsweise sein: Fettungsmittel, Emulgato-

ren, anorganische Füllstoffe, Gerbstoffe, insbesondere Harzgerbstoffe, Sulfongerbstoffe oder Vegetabilgerbstoffe.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Leder unter Verwendung der erfindungsgemäßen Lederhilfsmittel und somit unter Verwendung der oben beschriebenen Pfpocopolymersate. Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gerbverfahren, insbesondere Nachgerbverfahren, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren bezeichnet.

10 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren geht aus von nach an sich bekannten Methoden vorbehandelten Häuten von Tieren wie beispielsweise Rindern, Schweinen, Ziegen oder Hirschen, den sogenannten Blößen. Dabei ist es für das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren nicht wesentlich, ob die Tiere beispielsweise durch Schlachten getötet wurden oder aber an natürlichen Ursachen verendet sind. Zu den konventionel-
15 len Methoden der Vorbehandlung gehören das beispielsweise das Äschern, Entkälken, Beizen und Pickeln sowie mechanische Arbeitsschritte, beispielsweise die Entfleischung der Häute.

Außerdem werden die wie oben beschrieben vorbehandelten Häute vor Beginn des
20 erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens bereits mit dem Fachmann bekannten gerbend wirkenden Substanzen behandelt, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mit mineralischen Gerbstoffen wie Aluminium- oder Titanverbindungen, mit Polymergerbstoffen, mit Syntanen oder mit Vegetabilgerbstoffen.

25 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren übt man im Allgemeinen so aus, dass man ein oder mehrere erfindungsgemäße Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während der Nachgerbung zusetzt. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 4 bis 6 durchgeführt, wobei man beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung des er-
30 findungsgemäßen Nachgerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten sinken kann. Man kann den pH-Wert durch Zugabe absäuernder Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten senken.

Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren führt man im Allgemeinen bei Temperatu-
35 ren im Bereich von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 50°C durch. Bewährt hat sich eine Dauer von beispielsweise 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man in beliebigen gerberei-üblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in gedrehten Trommeln.

5 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens setzt man die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Aldehyden, Syntanen, Harzgerbstoffen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim. Das Gewichtsverhältnis oben beschriebenes Ppropfcopolymerisat: herkömmlicher Gerbstoff bzw. Summe der herkömmlichen Gerbstoffe beträgt zweckmäßig von 0,01 : 1 bis 100 : 1. In einer vorteilhaften Variante
10 des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man nur wenige ppm der herkömmlichen Gerbmittel den oben beschriebenen Ppropfcopolymerisaten zu. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, auf die Beimischung herkömmlicher Gerbstoffe ganz zu verzichten.

15 Die genannten Propfcopolymerisate werden üblicherweise in Form von wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt.

20 In einer Variante des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens setzt man oben beschriebene Ppropfcopolymerisate in einer Portion oder in mehreren Portionen zu.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens dem Fachmann an sich bekannte Lederfarbstoffe in gerbereitechnisch üblichen Mengen zu.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens dem Fachmann an sich bekannte Detergenzien und/oder Netzmittel in gerbereitechnisch üblichen Mengen zu.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens dem Fachmann an sich bekannte Mittel in gerbereitechnisch üblichen Mengen ein, beispielsweise Fettlicker, Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis, Nachgerbstoffe auf Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe, Lederfarbstoffe und Emulgatoren.

35 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. beispielsweise 2 bis 6, Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen.

40 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittel für die Lederherstellung. Die erfindungsgemäß

hergestellten Leder enthalten die oben beschriebenen Pffropfcopolymerisate. Die erfindungsgemäßen Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise sind sie besonders festnarbig. Außerdem zeigen sie eine besonders gute egalisierende und farbvertiefende Wirkung, was zu besonders brillant gefärbten Ledern führt. Die erfindungsgemäßen Leder enthalten die oben beschriebenen Pffropfcopolymerisate besonders gleichmäßig über den Querschnitt verteilt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen. Unter Bekleidungsstücke sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Jacken, Schuhe, Handschuhe, Hosen, Gürtel oder Hosenträger zu nennen. Unter Möbeln sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle solchen Möbel zu nennen, die Bestandteile aus Leder enthalten. Beispielhaft seien Sitzmöbel genannt wie etwa Sessel, Stühle, Sofas. Unter Autoteilen seien beispielhaft Autositze genannt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Möbel, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Beispiele

25

1. Synthese von erfindungsgemäß verwendeten Pffropfcopolymerisaten
- 1.1. Synthese von Pffropfcopolymerisat 1 („P1“)

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 10 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 600 g/mol (Pluriol ®E, BASF Aktiengesellschaft) und 56,2 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 85°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde eine Mischung von 27,5 g N-Vinylpyrrolidon und 12,5 g N-Vinylimidazol kontinuierlich innerhalb von 3¼ Stunden zugegeben. Gleichzeitig mit dieser Mischung wurden kontinuierlich innerhalb von 3¼ Stunden 0,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V50®, Fa. Wako Chemicals) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf 60°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid in 1,72 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurden 0,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 6,26 ml Wasser zugefügt. Es wurde eine klare, leicht gelbe Polymerlösung erhalten. Der Feststoffanteil betrug 42 Gew.-%.

Der K-Wert wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 bei 25°C in 3 Gew.-% wässriger NaCl-Lösung bestimmt und betrug 40.

1.2. Synthese von Ppropcopolymerisat 2 („P2“)

5

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 120 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 9000 g/mol und 120 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 80°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde mit der Zugabe einer Mischung von 280 g N-Vinylpyrrolidon und 2,8 g Mercaptoethanol begonnen. Dazu wurden zunächst 5 Gew.-% der Mischung auf einmal und nach 15 Minuten der Rest über einen Zeitraum von 6 Stunden kontinuierlich zugegeben. Gleichzeitig mit der ersten Zugabe der Mischung wurde mit der kontinuierlichen Zugabe einer Lösung von 3,5 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol begonnen und die Zugabe über einen Zeitraum von 7 Stunden durchgeführt. Die Temperatur wurde bei 80°C gehalten. Anschließend wurden weitere 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol zugegeben und danach weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt.

15

Anschließend wurde auf 100°C erhitzt und über 1 Stunde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt.

20

Man erhielt eine Lösung von Ppropcopolymer 2 mit einem Feststoffgehalt von 47,7 Gew.-% und einem wie oben bestimmten K-Wert von 27,7.

2. Anwendungstechnische Prüfung

25

Allgemeine Bemerkung:

Bei Polymer V 1 handelte es sich um Acrylsäure-Acrylamid-Copolymer mit einem K-Wert nach Fikentscher von 70, Comonomerverhältnis in mol-%: (Acrylsäure:Acrylamid) 90:10.

30

Bei Polymer V2 handelt es sich um Acrylsäure-Acrylamid-Copolymer Comonomerverhältnis in mol-%: (Acrylsäure:Acrylamid) 85:15 (Acrylsäure/Acrylamid) und einem K-Wert nach Fikentscher von 25.

35

2.1. Herstellung von Schuhoberleder

Zwei handelsübliche Rinder-Wetblue (Fa. Packer, USA) wurden auf eine Stärke von 1,8-2,0 mm gefalzt und in acht Streifen zu je ca. 1000 g geschnitten. Anschließend wurden die Streifen in einem Fass (50 l) und einer Flottenlänge von 200 Gew.-% im Abstand von 10 Minuten mit 2 Gew.-% Natriumformiat und 0,4 Gew.-% NaHCO_3 sowie

40

1 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Flotte abgelassen. Die Streifen wurden dann auf separate Walk-Fässer verteilt.

- 5 Zusammen mit 100 Gew.-% Wasser wurden die Fässer 1 bis 4 bei 25-35°C mit je 1 Gew.-% einer 50 Gew.-% (Feststoffgehalt) wässrigen Lösung von Farbstoffen dosiert, deren Feststoffe wie folgt zusammen gesetzt waren:

- 70 Gewichtsteile Farbstoff aus EP-B 0 970 148, Beispiel 2.18,
10 30 Gewichtsteile Acid Brown 75 (Eisenkomplex), Colour Index 1.7.16;
und 10 Minuten im Fass gewalkt.

- Entsprechend wurden die Gerbfässer 5 bis 8 mit je 100 Gew.-% Wasser und mit je 1 Gew.-% einer 50 Gew.-% einer wässrigen Lösung des Farbstoffs aus
15 DE-A 197 40 473, Beispiel 4.3 beschickt.

- Anschließend wurden wie in Tabelle 1 angegeben je 4 Gew.-% Nachgerbstof gemäß Tabelle 1, gefolgt von 4 Gew.-% Sulfongerbstoffs aus Beispiel K1 von EP-B 0 459 168, und 2 % Harzgerbstoff Relugan® DLF, beide kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Danach wurden die Streifen 45 Minuten bei 15 Umdrehungen/min im Fass gewalkt. Danach wurden 3 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Mimosa® zugesetzt. Nach 30 Minuten wurden weitere 2 Gew.-% des jeweiligen Farbstoffs nachdosiert.

- Anschließend wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6-3,8 abgesäuert.
25 Nach 20 Minuten wurden die Flotten durch ein optisches Verfahren bzgl. der Auszehrung bewertet und abgelassen. Die Leder wurden danach mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100 % Wasser bei 50 °C 5 Gew.-% Lipodermlicker® CMG und 2 Gew.-% Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wird mit 1 % Gew.-% Ameisensäure abgesäuert.

- 30 Die gewaschenen Leder wurden getrocknet, gestollt und nach den in Tabelle 3 festgelegten Prüfkriterien bewertet. Die Bewertung erfolgte nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

Tabelle 1 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder 2.1.3, 2.1.4, und 2.1.7 2.1.8 sowie der Vergleichsleder V 2.1.1, V 2.1.2, und V2.1.5, V2.1.6.

Versuch Nr.	Fass	Nachgerbstoff	Ledereigenschaften						sonstiges
			Fülle	Weichheit	Farbstärke (Färbung)	Durchfärbung (Schnitt)	Egalität Färbung	Narbenfestigkeit	
V2.1.1	1	V1	3	2	3	4	3	3,5	4
V2.1.2	2	V2	2	3	2	3	2,5	2	3
2.1.3	3	P1	1,5	2	2	2	2	2	2,5
2.1.4	4	P2	2,5	1,5	1	2	1,5	2,5	2
V2.1.5	5	V1	2,5	2	3,5	3	3,5	4	4
V2.1.6	6	V2	2	2,5	2,5	2	2	2,5	2,5
2.1.7	7	P1	2	2	2	1,5	1,5	2,5	1,5
2.1.8	8	P2	2	2,5	1,5	1,5	1	2	2

5 1.2 Chrom-freie Herstellung von Möbelleder

Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde mit (bezogen auf die Pickelblöße)
1,25 Gew.-% Glutardialdehyd und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168,
Beispiel K1 in ein wet-white-Halbzeug überführt. Nach der Vorgerbung lag der pH-Wert
bei 3,9. Die Halbzeuge wurden nach dem Abwelken auf eine Stärke von 1,2 mm ge-
falzt und in Streifen zu je ca. 350 g geschnitten.

In separaten Fässern wurden die Streifen mit 100 Gew.-% Wasser, 6 Gew.-% des Sul-
fongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 (BASF Aktiengesellschaft), 4 Gew.-%
des Vegetabilgerbstoffs Tara® (BASF Aktiengesellschaft), Harzgerbstoff 2,5 % Relu-
gan S® (BASF Aktiengesellschaft) sowie 1,5 Gew.-% Farbstoff über 60 Minuten bei
25°C-30°C im Fass bei 10 Umdrehungen/min im Fass gewalkt.

Es kamen folgende Farbstoffe zum Einsatz.

In den Fässern 1 bis 4 wurde Farbstoff nach Beispiel 5.20 aus WO 98/41581 einge-
setzt;

in den Fässern 5 bis 8 wurde Farbstoff nach Beispiel 4.18 aus EP-B1 0 970 148 einge-
setzt.

Anschließend wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert 3,6 gestellt und nach 20 Minuten die Flotte abgelassen.

- In die frische Flotte (100 Gew.-%) dosierte man je 5 Gew.-% Nachgerbstoff gemäß Tabelle 2, gefolgt von je 6 Gew.-% des handelsüblichen Fettungsmittels Lipodermli-
 5 cker® CMG der BASF Aktiengesellschaft, 1 Gew.-% Lipamin® OK und weitere 1,5 Gew.-% des jeweiligen Farbstoffs. Nach einer Walkzeit von weiteren 60 Minuten wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,2 eingestellt, Proben von der Flotte gezo-
 10 gen und die Flotte abgelassen. Die Leder wurden zweimal mit je 100 % Wasser gewa- schen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50°C getrocknet. Nach dem Stollen werden die Leder wie unten stehend beurteilt.

- Die Bewertung erfolgte nach einem Notensystem wie in der Schule von 1 (sehr gut) bis
 6 (ungenügend). Die Bewertung der Flottenauszehung erfolgte visuell nach den Krite-
 15 rien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung.

Tabelle 2 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder 2.2.3, 2.2.4, und 2.2.7, 2.2.8 sowie der Vergleichsleder V 2.2.1, V 2.2.2, und V2.2.5, V2.2.6.

Ver- such Nr.	Fass	Nach gerb- stoff	Ledereigenschaften						Sonsti- ges
			Fülle	Weich- heit	Nar- ben- Festig- keit	Farbstär- ke (Färbung)	Egalität Färbung	Durch- färbung (Schnitt)	
V2.2.1	1	V1	4	2,5	4	3	3	4	4
V2.2.2	2	V2	3	4	2	2	3	2,5	3
2.2.3	3	P1	3	3	2	1	2	1,5	2
2.2.4	4	P2	2,5	2	2,5	1	1,5	2	2
V2.2.5	5	V1	3	3	4	3,5	4	3	4
V2.2.6	6	V2	3	4,5	2,5	2	3	2	2,5
2.2.7	7	P1	2	3,5	2	1	1,5	1,5	1,5
2.2.8	8	P2	2	2,5	2	1,5	1	1,5	2

- 20 Die erfindungsgemäß hergestellten Möbelleder wiesen hervorragende Fülle und Nar- benfestigkeit mit einer ausgezeichneten Farbstoffdispargierung und Fixierung auf. Wei- terhin wurde beobachtet, dass durch das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren Ger- bereihilfsmittel im Leder gleichmäßiger verteilt wurden und die sogenannte Auszehung verbessert wurde, das Angebot an Gerbereihilfsstoffen insbesondere der Farbstoffe
 25 wurde also besser genutzt. Zudem konnte die Abwasserbelastung entsprechend ge- senkt werden.

Patentansprüche

1. Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert enthalten, das mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält, als Hilfsmittel für die Lederherstellung.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropfcopolymerisate mindestens zwei verschiedene Monomere einpolymerisiert enthalten, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
10
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropfcopolymerisate mindestens ein Monomer B1 und ein Monomer B2 einpolymerisiert enthalten.
15
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, das mindestens ein Ppropfcopolymerisat aufgebaut ist aus
einer polymeren Ppropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
20
polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus B1 und B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.
25
5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Seitenketten B am Ppropfcopolymerisat größer ist als 35 Gew.-%.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Ppropfgrundlage A um einen Polyether handelt.
7. Hilfsmittel für die Lederherstellung, enthaltend mindestens ein Ppropfcopolymerisat, welches mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomere einpolymerisiert enthält, wobei das monoethylenisch ungesättigte Monomer mindestens
35 einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält.

- 5 8. Hilfsmittel für die Lederherstellung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Pfropfcopolymerisat mindestens zwei verschiedene Monomere, enthaltend mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, einpolymerisiert enthält.
- 10 9. Hilfsmittel für die Lederherstellung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfcopolymerisate mindestens ein Monomer B1 und mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert enthalten.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung von Leder unter Verwendung von mindestens einem Hilfsmittel für die Lederherstellung nach einem der Ansprüche 7 bis 9.
11. Leder, hergestellt nach Anspruch 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C3/22 C08F283/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/18526 A (KISTENMACHER AXEL ; KOLTZENBURG SEBASTIAN (DE); MUELLER CHRISTINE (DE)) 7 March 2002 (2002-03-07) page 13, line 43 - page 14, line 10 page 17, line 13 - line 43	7-9
X	DE 26 23 692 A (OREAL) 9 December 1976 (1976-12-09) examples 1,3	7-9
A	DE 198 15 946 A (BASF AG) 14 October 1999 (1999-10-14) examples 1,A page 2, line 34 - page 3, line 48 -/-	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2004

Date of mailing of the international search report

02/09/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004814

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 93/17130 A (BASF AG) 2 September 1993 (1993-09-02) cited in the application page 2, line 4 - page 5, line 20 examples 9,25</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004814

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0218526	A	07-03-2002	DE 10042815 A1	14-03-2002
			AU 8404301 A	13-03-2002
			CA 2420938 A1	27-02-2003
			WO 0218526 A1	07-03-2002
			EP 1315789 A1	04-06-2003
			JP 2004507610 T	11-03-2004
			US 2003186833 A1	02-10-2003
DE 2623692	A	09-12-1976	LU 72592 A1	10-02-1977
			AT 359649 B	25-11-1980
			AT 385176 A	15-04-1980
			AU 501671 B2	28-06-1979
			AU 1430476 A	01-12-1977
			BE 842259 A1	26-11-1976
			CA 1083045 A1	05-08-1980
			CH 614121 A5	15-11-1979
			DE 2623692 A1	09-12-1976
			FR 2312233 A1	24-12-1976
			GB 1511964 A	24-05-1978
			IT 1078621 B	08-05-1985
			JP 51144742 A	13-12-1976
			JP 61045605 B	08-10-1986
			NL 7605561 A	30-11-1976
			US 4047888 A	13-09-1977
DE 19815946	A	14-10-1999	DE 19815946 A1	14-10-1999
			BR 9909538 A	12-12-2000
			DE 59907026 D1	23-10-2003
			WO 9953104 A1	21-10-1999
			EP 1084279 A1	21-03-2001
			JP 2002511523 T	16-04-2002
			US 6652597 B1	25-11-2003
WO 9317130	A	02-09-1993	DE 4205839 A1	02-09-1993
			AU 661562 B2	27-07-1995
			AU 3497393 A	13-09-1993
			DE 59301646 D1	28-03-1996
			WO 9317130 A1	02-09-1993
			EP 0628085 A1	14-12-1994
			ES 2083280 T3	01-04-1996
			JP 7504217 T	11-05-1995
			US 5433752 A	18-07-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004814

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C3/22 C08F283/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/18526 A (KISTENMACHER AXEL ; KOLTZENBURG SEBASTIAN (DE); MUELLER CHRISTINE (DE)) 7. März 2002 (2002-03-07) Seite 13, Zeile 43 - Seite 14, Zeile 10 Seite 17, Zeile 13 - Zeile 43	7-9
X	DE 26 23 692 A (OREAL) 9. Dezember 1976 (1976-12-09) Beispiele 1,3	7-9
A	DE 198 15 946 A (BASF AG) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) Beispiele 1,A Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 48	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004814

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 93/17130 A (BASF AG) 2. September 1993 (1993-09-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 20 Beispiele 9,25</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0218526 A	07-03-2002	DE 10042815 A1	14-03-2002
		AU 8404301 A	13-03-2002
		CA 2420938 A1	27-02-2003
		WO 0218526 A1	07-03-2002
		EP 1315789 A1	04-06-2003
		JP 2004507610 T	11-03-2004
		US 2003186833 A1	02-10-2003
DE 2623692 A	09-12-1976	LU 72592 A1	10-02-1977
		AT 359649 B	25-11-1980
		AT 385176 A	15-04-1980
		AU 501671 B2	28-06-1979
		AU 1430476 A	01-12-1977
		BE 842259 A1	26-11-1976
		CA 1083045 A1	05-08-1980
		CH 614121 A5	15-11-1979
		DE 2623692 A1	09-12-1976
		FR 2312233 A1	24-12-1976
		GB 1511964 A	24-05-1978
		IT 1078621 B	08-05-1985
		JP 51144742 A	13-12-1976
		JP 61045605 B	08-10-1986
		NL 7605561 A	30-11-1976
		US 4047888 A	13-09-1977
DE 19815946 A	14-10-1999	DE 19815946 A1	14-10-1999
		BR 9909538 A	12-12-2000
		DE 59907026 D1	23-10-2003
		WO 9953104 A1	21-10-1999
		EP 1084279 A1	21-03-2001
		JP 2002511523 T	16-04-2002
		US 6652597 B1	25-11-2003
WO 9317130 A	02-09-1993	DE 4205839 A1	02-09-1993
		AU 661562 B2	27-07-1995
		AU 3497393 A	13-09-1993
		DE 59301646 D1	28-03-1996
		WO 9317130 A1	02-09-1993
		EP 0628085 A1	14-12-1994
		ES 2083280 T3	01-04-1996
		JP 7504217 T	11-05-1995
		US 5433752 A	18-07-1995